

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 638 187**

51 Int. Cl.:

C09C 1/00 (2006.01)

C09D 5/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.09.2013 PCT/EP2013/070376**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.04.2014 WO14053454**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.09.2013 E 13767019 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.07.2017 EP 2904052**

54 Título: **Pigmentos perlescentes estables a la intemperie, procedimiento para su preparación y uso**

30 Prioridad:

02.10.2012 DE 102012109407

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

19.10.2017

73 Titular/es:

ECKART GMBH (100.0%)

Güntersthal 4

91235 Hartenstein, DE

72 Inventor/es:

GRÜNER, MICHAEL;

KAUPP, GÜNTER y

SCHNEIDER, THOMAS

74 Agente/Representante:

SALVA FERRER, Joan

ES 2 638 187 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Pigmentos perlescentes estables a la intemperie, procedimiento para su preparación y uso

- 5 **[0001]** Los pigmentos perlescentes que contienen dióxido de titanio en la capa protectora o que están constituidos por TiO_2 en forma de partículas poseen una cierta actividad fotocatalítica. Si ahora actúa luz UV en presencia de agua y oxígeno sobre un pigmento perlescente, entonces la actividad UV del pigmento perlescente puede desencadenar una descomposición acelerada de compuestos orgánicos, por ejemplo, de una matriz de aglutinantes. Incluso la proporción de UV contenida en la luz del día puede causar esta reacción, es decir, para
10 aplicaciones como pintados de automóviles que están directamente expuestos a la intemperie, deben utilizarse especialmente pigmentos perlescentes estabilizados. Para contrarrestar este efecto desventajoso para la aplicación externa, los pigmentos perlescentes pueden proveerse de distintos recubrimientos protectores para reducir la fotoactividad. Normalmente, a este respecto, a partir de disoluciones acuosas de sales metálicas, compuestos difícilmente solubles como óxidos metálicos precipitan sobre la superficie de los pigmentos. A este respecto se usan
15 predominantemente dos óxidos metálicos diferentes. Para promover la compatibilidad de los pigmentos con diferentes barnices, pero especialmente con los sistemas basados en agua compatibles con el medioambiente, generalmente también se aplica una modificación orgánica adicional de la capa superior, por ejemplo, mediante silanos.
- 20 **[0002]** Según la exposición del documento EP 0 632 109 A1, una capa protectora de tres capas se aplica sobre un sustrato en forma de plaquitas recubierto con óxidos metálicos. En una 1ª etapa se aplica una capa de SiO_2 , en una 2ª etapa un hidróxido u óxido hidratado de cerio, aluminio o circonio, y en una 3ª etapa se aplican al menos un hidróxido u óxido hidratado de cerio, aluminio o circonio, así como un reactivo de acoplamiento orgánico. Esta estructura de tres capas es desventajosamente muy laboriosa y correspondientemente cara de producir.
25 Además, los reactivos de acoplamiento deben ser hidrolizados antes de la unión a la superficie del pigmento, pudiendo unirse, según la exposición del documento EP 0 888 410 B1, sin embargo, solo un máximo del 60 % de los reactivos de acoplamiento añadidos a la superficie del pigmento.
- [0003]** El documento EP 0 888 410 B1 da a conocer pigmentos perlescentes modificados basados en un
30 sustrato en forma de plaquitas recubierto con óxidos metálicos. Según la exposición del documento EP 0 888 410 B1, la capa superior está constituida por al menos dos óxidos, óxidos mezclados y óxidos mixtos de dióxido de silicio, óxido de aluminio, óxido de cerio, dióxido de titanio o dióxido de circonio, y un silano oligomérico basado en agua.
- 35 **[0004]** El documento EP 1 682 622 B1 también da a conocer una capa superior de dos óxidos metálicos, en la que aquí precipita forzosamente primero una capa de óxido de cerio y a continuación una capa de SiO_2 . Como reactivos de acoplamiento también se utilizan predominantemente silanos.
- [0005]** El documento EP 0 881 998 B1 da a conocer pigmentos perlescentes estables a la intemperie con una
40 capa superior o bien de óxido de aluminio o bien una estructura de nuevo de dos capas de óxido de aluminio y óxido de cerio, así como silanos como reactivos de acoplamiento.
- [0006]** El documento 0 141 174 B1 da a conocer pigmentos perlescentes estables a la intemperie con una
45 capa superior que contiene hidróxido de cerio. En este documento se propone completar esta capa superior mediante una capa de silicato y preferiblemente por capas de óxido adicionales como óxido de aluminio u óxido de cinc para garantizar una mejor unión de los siloxanos poliméricos que pueden hacer de agentes de acoplamiento.
- [0007]** El documento DE 103 48 174 A1 da a conocer pigmentos perlescentes estables a la intemperie en los
50 que, entre otros, una capa de dióxido de estaño en la capa superior garantiza la estabilidad al agua de condensación.
- [0008]** En el estado de la técnica previamente mencionado, la actividad UV de la capa de TiO_2 de alta refracción se suprime normalmente por al menos dos capas de óxido distintas o una capa mixta de dos óxidos.
- 55 **[0009]** En el documento EP 1 084 198 B1 se describen pigmentos de efecto que, debido a su modificación superficial con agentes de orientación reactivos, presentan muy buenas adhesiones a la capa base. El documento EP 1 084 198 B1 no da a conocer, sin embargo, pigmentos perlescentes estables a la intemperie y a UV.
- [0010]** Los recubrimientos de estabilización a la intemperie disponibles llegan al límite cuando en el caso del

recubrimiento se trata de pigmentos perlescentes ópticamente muy valiosos. En el uso de sustratos sintéticos como, por ejemplo, escamas de vidrio, es decir, plaquitas de vidrio, o mica sintética, se obtienen pigmentos perlescentes muy puros en términos de color. Cualquier recubrimiento posterior en forma de una capa superior para la estabilización a la intemperie puede conducir fácilmente a cambios de color no deseados en la impresión óptica del pigmento perlescente. Esto puede tener distintas causas: el recubrimiento puede presentar un color inherente que, por ejemplo, es el caso en los óxidos de cerio. En el uso de capas superiores muy gruesas puede tener lugar un desplazamiento óptico debido a interferencia, por ejemplo en el uso de ZrO_2 , o puede producirse una pérdida de brillo, por ejemplo en el uso de SiO_2 . Especialmente en el caso de pigmentos perlescentes con capas de TiO_2 muy gruesas que conducen a interferencia en el intervalo del tercer orden, y sustrato muy finos, es decir, muy delgados, la actividad fotocatalítica de la capa de TiO_2 es especialmente marcada, y aparecen distorsiones con y en el caso de los sistemas de estabilización conocidos.

[0011] Por otra parte, en el uso de una capa superior muy delgada en conjunto para prevenir las distorsiones ópticas, esto todavía debe garantizar muy eficazmente la estabilidad a la intemperie del pigmento perlescente.

[0012] El documento DE 10 2006 009 130 A1 da a conocer pigmentos perlescentes estables a la intemperie. El documento EP 1 808 465 A1 da a conocer un pigmento perlescente para su uso en exteriores.

[0013] Por tanto, es objetivo de la presente invención proporcionar un pigmento perlescente estable a la intemperie que no presente las desventajas previamente mencionadas del estado de la técnica. Los pigmentos perlescentes estables a la intemperie no deberán ser alterados por una capa superior, especialmente en sus propiedades ópticas, y estarán fácilmente disponibles. La capa superior deberá garantizar al mismo tiempo una estabilidad a la intemperie altamente efectiva.

[0014] El objetivo se alcanza proporcionando un pigmento perlescente estable a la intemperie que comprende

un sustrato en forma de plaquitas recubierto o no recubierto que está seleccionado del grupo que está constituido por plaquitas de mica sintética, plaquitas de vidrio, plaquitas de SiO_2 , plaquitas de Al_2O_3 , plaquitas de boehmita sintética, plaquitas de $BiOCl$ o y sus mezclas, un recubrimiento cromóforo con al menos un óxido metálico de alta refracción, y una capa superior,

caracterizado por que la capa superior comprende la siguiente secuencia de capas:

- a) una primera capa de óxido de estaño y/o hidróxido de estaño y/u óxido de estaño hidratado,
- b) una segunda capa que contiene cerio que comprende óxido de cerio y/o hidróxido de cerio y/u óxido de cerio hidratado,
- c) un recubrimiento organoquímico aplicado sobre la capa que contiene cerio que contiene o está constituido por silanos oligoméricos, en el que los silanos oligoméricos presentan uno o varios grupos amino y los silanos oligoméricos están unidos químicamente con la capa que contiene cerio.

[0015] Variantes preferidas se especifican en las reivindicaciones dependientes 2 a 13.

[0016] Es otro objetivo de la invención proporcionar un procedimiento sencillo y rentable para la preparación de los pigmentos perlescentes según la invención.

[0017] El objetivo se alcanzó mediante un procedimiento para la preparación de pigmento perlescente estable a la intemperie según una de las reivindicaciones previas, caracterizado por que el procedimiento comprende las siguientes etapas:

- a) Clasificación opcional de sustratos en forma de plaquitas recubiertos o no recubiertos obteniendo sustratos que preferiblemente presentan los índices D_{10} , D_{50} , D_{90} de una distribución de frecuencia acumulada de una función de distribución de tamaño media en volumen con una diferencia ΔD en un intervalo de 0,7 - 1,4,
- b) Suspensión de los sustratos en forma de plaquitas recubiertos o no recubiertos, opcionalmente de la etapa a), en disolución acuosa y recubrimiento de los sustratos en forma de plaquitas recubiertos o no recubiertos con uno o varios óxidos metálicos de alta refracción obteniendo pigmentos perlescentes que opcionalmente

son calcinados,

c) Recubrimiento de los pigmentos perlescentes recubiertos en la etapa b) en disolución acuosa con óxido de estaño, hidróxido de estaño y/u óxido de estaño hidratado mediante hidrólisis de una sal de estaño o de un compuesto organometálico de estaño hidrolizable en un intervalo de pH de 1,5 a 3,0,

5 d) Recubrimiento de los pigmentos perlescentes recubiertos en la etapa c) en disolución acuosa con óxido de cerio, hidróxido de cerio y/u óxido de cerio hidratado mediante hidrólisis de una sal de cerio o de un compuesto organometálico de cerio hidrolizable,

e) Recubrimiento de los pigmentos perlescentes recubiertos en la etapa d) en disolución acuosa con silanos oligoméricos,

10 f) Separación de los pigmentos perlescentes recubiertos en la etapa e), opcionalmente lavado con agua desmineralizada, y

g) secado opcional, preferiblemente a una temperatura de un intervalo de 80° a 160 °C.

[0018] La presente invención proporciona pigmentos perlescentes estables a la intemperie con propiedades
15 ópticamente muy valiosas. Por propiedades ópticamente muy valiosas se entiende especialmente un excelente brillo y pureza de color de los pigmentos perlescentes en un medio de aplicación.

[0019] Estas propiedades ópticas valiosas también están significativamente influidas por la calidad del
20 sustrato en forma de plaquitas.

[0020] Por este motivo, en la fabricación de los pigmentos perlescentes según la invención se usan
exclusivamente sustratos en forma de plaquitas sintéticos que, a diferencia de, por ejemplo, las plaquitas de mica
natural, presentan superficies muy lisas y bordes de fractura afilados.

25 **[0021]** Los sustratos en forma de plaquitas se eligen según la invención del grupo que está constituido por
plaquitas de mica sintética, plaquitas de vidrio, plaquitas de SiO₂, plaquitas de Al₂O₃, plaquitas de boehmita sintética,
plaquitas de BiOCl o y sus mezclas.

[0022] Los sustratos sintéticos en forma de plaquitas se seleccionan preferentemente del grupo que está
30 constituido por plaquitas de mica sintética, plaquitas de vidrio, plaquitas de Al₂O₃ o y sus mezclas. Los sustratos
sintéticos en forma de plaquitas se seleccionan preferentemente especialmente del grupo que está constituido por
plaquitas de vidrio, plaquitas de mica sintética, así como sus mezclas.

[0023] Los sustratos sintéticos previamente mencionados son conocidos de una serie de solicitudes de
35 patente o patentes. Por ejemplo, si el sustrato sintético en forma de plaquitas está constituido por plaquitas de vidrio,
entonces en el marco de esta invención se usan preferiblemente aquellas que se fabrican según el procedimiento
descrito en los documentos EP 0 289 240 A1, WO 2004/056716 A1 y WO 2005/063637 A1. Las plaquitas de vidrio
que pueden usarse como sustrato pueden presentar, por ejemplo, una composición correspondiente a la exposición
del documento EP 1 980 594 B1.

40 **[0024]** Las plaquitas de vidrio descritas en estos documentos, también denominadas escamas de vidrio,
destacan por superficies y espesores especialmente homogéneos de las plaquitas. El espesor de las plaquitas de
vidrio varía preferiblemente con una desviación estándar de como máximo el 20 %, más preferiblemente de como
máximo el 15 %, todavía más preferiblemente de como máximo el 10 %. Los espesores medios de las plaquitas de
45 vidrio se encuentran en un intervalo de 20 a 2.000 nm, preferiblemente en un intervalo de 100 a inferior a 1.000 nm.

[0025] En el caso de estas plaquitas de vidrio se trata preferiblemente de aquellas que se fabricaron según el
siguiente procedimiento (véase el documento EP 0 289 240 B1):

50 - Alimentar una corriente de vidrio fundido en dirección descendente en una cubeta giratoria
- Permitir que circule el fundido de vidrio sobre el borde de la cubeta de tal manera que sea forzado a entrar en un
hueco entre un par de placas que rodea la cubeta, realizándose el movimiento del material en una dirección radial y
efectuándose por una corriente de aire entre las placas, de manera que la corriente radial es empujada en dirección
radial de manera que permanece plana y el material, cuando solidifica, se rompe en escamas.

55 **[0026]** También se conocen pigmentos perlescentes ópticamente especialmente valiosos basados en
sustratos sintéticos por el documento EP 2 217 664 B1, cuyo contenido se incorpora en la presente por referencia.
Puede extraerse de la exposición del documento EP 2 217 664 B1 que los sustratos con una estrecha distribución
de tamaño hacen posible proporcionar sorprendentemente pigmentos perlescentes con pureza de color

especialmente alta y alto brillo.

[0027] En una forma de realización de la presente invención, los pigmentos perlescentes estables a la intemperie según la invención presentan una distribución de frecuencia acumulada de una función de distribución de tamaño media en volumen con los índices D_{10} , D_{50} y D_{90} , presentando esta distribución de frecuencia acumulada una diferencia ΔD en un intervalo de 0,7 - 1,4. La diferencia ΔD se calcula según la fórmula (I):

$$\Delta D = (D_{90} - D_{10}) / D_{50} \quad (I)$$

[0028] Para la caracterización de la distribución de tamaño de partícula se usa según la invención la diferencia ΔD . Cuanto más pequeña sea la diferencia, más estrecha será la distribución de tamaño de partícula.

[0029] En formas de realización especialmente preferidas, los pigmentos perlescentes estables a la intemperie según la invención presentan una diferencia ΔD en un intervalo de 0,75 - 1,3, más preferiblemente en un intervalo de 0,8 a 1,2 y todavía más preferiblemente en un intervalo de 0,85 a 1,1.

[0030] Por encima de una diferencia ΔD de 1,4 no se obtienen pigmentos perlescentes de pureza de color suficiente. En el marco de los procedimientos habituales, los pigmentos perlescentes por debajo de una diferencia de la distribución de tamaño de 0,7 solo pueden producirse muy laboriosamente y, por lo tanto, ya no son rentables.

[0031] Los pigmentos perlescentes con los valores de diferencia ΔD citados preferiblemente anteriormente presentan excelentes purezas de color. Esto es especialmente cierto para pigmentos perlescentes, en los que el sustrato presenta un espesor medio de 500 a 2000 nm, más preferiblemente de 500 a 1200 nm.

[0032] Por tanto, estos parámetros de la función de distribución de tamaño y preferiblemente del espesor medio de los sustratos de pigmentos perlescentes interactúan sinérgicamente con el recubrimiento de estabilización a la intemperie según la invención. En el caso de tales pigmentos perlescentes ópticamente valiosos, incluso ya pequeñas pérdidas ópticas debidas a la estabilización insuficiente, por un lado, o una capa de estabilización a la intemperie demasiado gruesa o, por otro lado, ópticamente distorsionante (como, por ejemplo, capas de hinchamiento) pueden tener un efecto distorsionante.

[0033] Los pigmentos perlescentes estables a la intemperie según la invención pueden presentar un tamaño medio de partícula D_{50} discrecional. Los valores de D_{50} de los pigmentos según la invención se encuentran preferiblemente en un intervalo de 3 a 80 μm . Los pigmentos según la invención presentan preferiblemente un valor de D_{50} de un intervalo de 5 a 63 μm , con especial preferencia de un intervalo de 7 a 56 μm y de manera muy especialmente preferida de un intervalo de 9 a 40 μm .

[0034] Los valores de D_{10} de los pigmentos según la invención se encuentran preferiblemente en un intervalo de 1 a 25 μm . Los pigmentos según la invención presentan preferiblemente un valor de D_{10} de un intervalo de 2 a 21 μm , con especial preferencia de un intervalo de 3 a 18 μm y de manera muy especialmente preferida de un intervalo de 4 a 14 μm .

[0035] Los valores de D_{90} de los pigmentos según la invención se encuentran preferiblemente en un intervalo de 6 a 250 μm . Los pigmentos según la invención presentan preferiblemente un valor de D_{90} de un intervalo de 15 a 210 μm .

[0036] El valor de D_{10} , D_{50} o D_{90} de la distribución de frecuencia acumulada de la función de distribución de tamaño media en volumen, como se obtiene por procedimientos de difracción láser, especifica que el 10 %, 50 % o el 90 % de los pigmentos según la invención presentan un diámetro que es igual o inferior al valor respectivamente especificado. A este respecto, la curva de distribución de tamaño de los pigmentos se determina con un aparato de la empresa Malvern (aparato: MALVERN Mastersizer 2000) según instrucciones del fabricante. La evaluación de las señales de luz dispersa se realizó a este respecto según el procedimiento de Fraunhofer.

[0037] El espesor medio los sustratos sintéticos en forma de plaquitas que van a recubrirse se encuentra preferiblemente en un intervalo de 50 nm a 5000 nm, preferiblemente en un intervalo de 60 nm a 3000 nm y con especial preferencia en un intervalo de 70 nm a 2000 nm.

[0038] En una forma de realización de la invención, el espesor medio para las plaquitas de vidrio como sustrato en forma de plaquitas que va a recubrirse se encuentra preferiblemente en un intervalo de 750 nm a 1500 nm. Las plaquitas de vidrio de este tipo están ampliamente comercialmente disponibles. Plaquitas de vidrio

más delgadas ofrecen ventajas adicionales. Sustratos más delgados conducen a un espesor de capa total más bajo de los pigmentos según la invención. Así, según la invención, también se prefieren plaquitas de vidrio cuyo espesor medio se encuentre en un intervalo de 100 nm a 700 nm, más preferiblemente en un intervalo de 150 nm a 600 nm, con especial preferencia en un intervalo de 170 nm a 500 nm y de manera muy especialmente preferida en un intervalo de 200 nm a 400 nm.

[0039] En otra forma de realización, el espesor medio para mica sintética como sustrato en forma de plaquitas que va a recubrirse se encuentra preferiblemente en un intervalo de 100 nm a 700 nm, más preferiblemente en un intervalo de 120 nm a 600 nm, con especial preferencia en un intervalo de 140 nm a 500 nm y de manera muy especialmente preferida en un intervalo de 150 nm a 450 nm.

[0040] Si sustratos sintéticos en forma de plaquitas se recubren por debajo de un espesor medio de 50 nm con, por ejemplo, óxidos metálicos de alta refracción, entonces se obtienen pigmentos extremadamente frágiles que ya pueden romperse en la incorporación en el medio de aplicación, que resulta a su vez en una reducción significativa del brillo. Además, los tiempos de recubrimiento de estos sustratos delgados con, por ejemplo, óxidos metálicos de alta refracción son muy largos debido a las altas superficies específicas, es decir, la superficie por unidad en peso de pigmento, de estos sustratos sintéticos en forma de plaquitas, lo que causa altos costes de producción. Por encima de un espesor de sustrato medio de 5000 nm, los pigmentos pueden volverse muy gruesos en general. Esto puede asociarse a una peor capacidad de cobertura específica, es decir, superficie cubierta por unidad de peso de pigmento según la invención, así como una orientación paralela plana más baja en un medio de aplicación. De una peor orientación resulta a su vez un brillo reducido.

[0041] En una forma de realización preferida, la desviación estándar del espesor de los sustratos artificiales asciende al 15 % al 100 %, con especial preferencia al 20 al 70 % y de manera muy especialmente preferida al 22 al 40 %. Por debajo de una desviación estándar del 15 % se obtienen pigmentos de efecto de reflejo lateral del color. Por encima de una desviación estándar del 100 % están contenidos muchos pigmentos más gruesos en el sistema de pigmento total de manera que se produce peor orientación y así pérdidas de brillo.

[0042] El espesor medio se determina mediante una película de barniz endurecida en la que los pigmentos de efecto están orientados esencialmente paralelos planos a la base. Para esto se examina un pulido transversal de la película de barniz endurecida bajo un microscopio electrónico de barrido (REM), determinándose el espesor de al menos 100 pigmentos perlescentes y promediándose estadísticamente.

[0043] Los sustratos en forma de plaquitas usados según la invención pueden ser sustratos en forma de plaquitas recubiertos o no recubiertos. Por ejemplo, sobre los sustratos en forma de plaquitas también pueden aplicarse capas de baja refracción, por ejemplo en forma de Al_2O_3 y/o SiO_2 . Sin embargo, preferiblemente se aplica como capa externa una capa de alta refracción. Sobre el sustrato en forma de plaquitas también puede aplicarse una capa delgada externa de SnO_2 que efectúa una rutilación de una capa de TiO_2 aplicada a continuación. Por una rutilación debe entenderse que el TiO_2 aplicado no está presente en la estructura de anatasa, sino que se induce la formación de la estructura de rutilo. Pero la estructura de rutilo también puede efectuarse mediante la aplicación conjunta de SnO_2 y TiO_2 , de manera que no es obligatoriamente necesaria una capa de SnO_2 separada para aplicar una capa de TiO_2 con estructura de rutilo.

[0044] Según una variante preferida de la invención, se usan sustratos en forma de plaquitas no recubiertos.

[0045] Los sustratos en forma de plaquitas se recubren con por lo menos una capa de óxido metálico de alta refracción para obtener el efecto de brillo perlescente habitual basado en interferencia. En el marco de esta invención, por una capa de óxido metálico de alta refracción se entiende una capa con un índice de refracción $> 1,8$, preferiblemente $> 2,0$.

[0046] La por lo menos una capa de alta refracción contiene o está constituida preferiblemente por óxidos metálicos, hidróxidos metálicos y/u óxidos metálicos hidratados que se seleccionan del grupo que está constituido por TiO_2 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , $TiFe_2O_5$, $Fe_2Ti_3O_9$, $FeTiO_3$, ZnO , SnO_2 , CoO , Co_3O_4 , ZrO_2 , Cr_2O_3 , VO_2 , V_2O_3 , $(Sn,Sb)O_2$ y mezclas de los mismos.

[0047] Con especial preferencia, la por lo menos una capa de alta refracción contiene o está constituida preferiblemente por óxidos metálicos, hidróxidos metálicos y/u óxidos metálicos hidratados que se seleccionan del grupo que está constituido por TiO_2 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , $TiFe_2O_5$, $Fe_2Ti_3O_9$, $FeTiO_3$ y mezclas de los mismos.

[0048] En formas de realización especialmente preferidas, el sustrato está recubierto con solo una capa de óxido metálico (Número: 1) de alta refracción que se selecciona preferiblemente del grupo que está constituido por TiO_2 , Fe_2O_3 , TiFe_2O_5 , $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$, FeTiO_3 y mezclas de los mismos.

5

[0049] En una forma de realización de manera muy especialmente preferida, el sustrato está recubierto con solo una capa de óxido metálico (Número: 1) de alta refracción que está constituida por TiO_2 en la modificación de rutilo. Por modificación de rutilo (o rutilo- TiO_2) se entiende en el sentido de esta invención que al menos el 99 % en peso del TiO_2 está presente como rutilo, refiriéndose el dato en % en peso al contenido de TiO_2 total en la capa respectiva.

10

[0050] En otra forma de realización con especial preferencia, el recubrimiento de alta refracción cromóforo comprende rutilo- TiO_2 , es decir, TiO_2 en la modificación de rutilo, en una cantidad de un intervalo del 30 al 80 % en peso, referido al peso total del pigmento perlescente. En este intervalo se encuentran normalmente los tonos de color de interferencia especialmente intensos de tercer orden. Más preferiblemente, la proporción del recubrimiento de rutilo- TiO_2 se encuentra en un intervalo del 40 - 70 % en peso, todavía más preferiblemente en un intervalo del 45 - 60 % en peso, respectivamente referido al peso total del pigmento perlescente.

15

[0051] Tales proporciones en cantidades de rutilo- TiO_2 se corresponden, dependiendo individualmente de la finura y, por tanto, de la superficie específica del sustrato en forma de plaquitas, con un espesor medio preferido de la capa de rutilo- TiO_2 de un intervalo de 80 - 280 nm. Con especial preferencia, el tamaño medio de la capa de rutilo- TiO_2 se encuentra en un intervalo de 100 a 270 nm.

20

[0052] En el caso de estos espesores de capa, generalmente se obtiene un color de interferencia de tercer orden. Debido al alto espesor de capa de la capa de rutilo- TiO_2 , los pigmentos presentan una actividad fotocatalítica especialmente alta. Correspondientemente, se produce muy fácilmente una alteración del color no deseada de una capa de color o de barniz que contiene pigmentos que contienen TiO_2 con la acción de radiación UV.

25

[0053] En formas de realización adicionales de los pigmentos perlescentes según la invención se aplican capas de alta refracción sobre el sustrato en forma de una secuencia de capas multicapa. Por esto se entiende una secuencia de capas alterna, alta refracción, baja refracción y alta refracción, sobre el sustrato. Aquí también se prefiere TiO_2 y especialmente rutilo- TiO_2 como capa de alta refracción.

30

[0054] Según una variante preferida de la invención, la por lo menos una capa de óxido metálico de alta refracción aplicada está calcinada. Por lo tanto, los sustratos en forma de plaquitas provistos de por lo menos una capa de alta refracción pueden estar calcinados.

35

[0055] Sin embargo, se prefiere realizar una posible calcinación antes de la aplicación de la capa superior que va a usarse según la invención.

40

[0056] Una capa superior que va a usarse según la invención presenta una estructura en capas en la que sobre el sustrato en forma de plaquitas se aplica inicialmente una capa de o con, preferiblemente de, óxido de estaño, preferiblemente SnO_2 , y/o hidróxido de estaño y/u óxido de estaño hidratado y después una capa de o con, preferiblemente de, óxido de cerio y/o hidróxido de cerio y/u óxido de cerio hidratado. Por lo tanto, la capa superior que va a usarse según la invención presenta una subestructura de por lo menos dos, preferiblemente de dos, capas.

45

[0057] Completamente sorprendentemente, con esta secuencia de capas se encontró una estructura en capas de acción sinérgica con una buena eficacia y efectividad en lo referente a las propiedades asociadas a la estabilidad a la intemperie como resistencia al agua de condensación, buen comportamiento de hinchamiento y una alta estabilidad UV.

50

La eficacia de estas dos capas de óxido es mucho más alta que en comparación con los recubrimientos con una capa superior de solo una de las dos capas de óxido. Por otra parte, no es necesario y es incluso desventajoso usar una estructura de tres capas con una capa de SiO_2 externa, como se describe en el documento EP 1 682 622 B1.

[0058] La capa que contiene óxido de estaño comprende o está constituida por óxido de estaño, preferiblemente SnO_2 , hidróxido de estaño y/u óxido de estaño hidratado. Preferiblemente, la capa que contiene óxido de estaño está constituida por óxido de estaño, preferiblemente SnO_2 , hidróxido de estaño y/u óxido de estaño hidratado. Según la invención, por una capa de óxido de estaño se entiende que esta capa también puede contener, además de óxido de estaño, hidróxido de estaño y/u óxido de estaño hidratado.

55

- [0059]** La cantidad de óxido de estaño, preferiblemente SnO₂, hidróxido de estaño y/u óxido de estaño hidratado en la capa superior se encuentra, respectivamente calculada como SnO₂, según la invención preferiblemente en un intervalo del 0,4 al 4,0 % en peso, referido al peso total del pigmento perlescente. Con especial preferencia, la cantidad de óxido de estaño, hidróxido de estaño y/u óxido de estaño hidratado, calculado como SnO₂, se encuentra en un intervalo del 1,0 al 3,0 % en peso y de manera muy especialmente preferida en un intervalo del 1,2 al 2,5 % en peso, respectivamente referido al peso total del pigmento perlescente.
- [0060]** Por debajo del 0,4 % en peso, la eficacia referente a la estabilización UV necesaria es demasiado baja. Por encima del 4,0 % en peso, el color de interferencia cambia considerablemente por la capa de óxido de estaño, hidróxido de estaño y/u óxido de estaño hidratado que se forma, que no se desea en interés de una simple conducción de la producción.
- [0061]** Preferiblemente, el óxido de estaño está presente como SnO₂. Mediante secado de hidróxido de estaño u óxido de estaño hidratado se forma óxido de estaño.
- [0062]** La proporción de SnO₂ puede determinarse, por ejemplo, mediante análisis de fluorescencia de rayos X (RFA). Para esto, los pigmentos se mezclan con tetraborato de litio, se funden en atmósfera oxidante y se miden como tabletas de vidrio homogéneas. Como instrumento de medición sirve preferiblemente el instrumento Advantix ARL, empresa Thermo Scientific. Para dado el caso diferenciar la proporción de SnO₂ en la capa superior de aquella en una capa de rutilo-TiO₂, se ofrece además XPS o espectroscopía de Auger en combinación con pulverización catódica. Mediante esto se obtiene adicionalmente un perfil profundo de los elementos del recubrimiento superficial.
- [0063]** La capa que contiene cerio comprende o está constituida por óxido de cerio y/o hidróxido de cerio y/u óxido de cerio hidratado. Preferiblemente, la capa que contiene cerio está constituida por óxido de cerio y/o hidróxido de cerio y/u óxido de cerio hidratado. Según la invención, por una capa de óxido de cerio se entiende que esta capa también puede contener, además de óxido de cerio, hidróxido de cerio y/u óxido de cerio hidratado.
- [0064]** Se forma óxido de cerio después de secar los pigmentos a elevada temperatura.
- [0065]** Se ha mostrado sorprendentemente que incluso en cantidades muy bajas la capa que contiene cerio en combinación con la capa de óxido de estaño ya hace posible una protección UV suficiente, aunque en la presente invención se prescinde de otra capa protectora.
- [0066]** En formas de realización preferidas, la cantidad de la capa que contiene cerio, calculada como cerio elemental, se encuentra en un intervalo del 0,1 al 1,5 % en peso, referido al peso total del pigmento perlescente. A este respecto, la cantidad de la capa que contiene cerio se convierte en cerio elemental. A partir de esto también puede convertirse fácilmente en un contenido de Ce₂O₃, tratándose aquí de un operando que no significa necesariamente que el compuesto que contiene cerio esté realmente parcialmente o completamente presente como Ce₂O₃.
- [0067]** La proporción en peso de óxido de cerio, calculada como cerio elemental y referida a la cantidad de pigmento perlescente utilizada, no deberá encontrarse preferiblemente por encima del 1,5 % en peso, ya que en caso contrario las pérdidas de la calidad óptica del pigmento podría ser demasiado fuertes. Además, en el caso de cantidades superiores al 1,5 % en peso se hace perceptible una amarillez molesta. Esta amarillez es tan llamativa en la presente invención porque los pigmentos perlescentes según la invención presentan propiedades ópticamente muy valiosas y perjuicios incluso pequeños tienen un efecto muy distorsionante. Por debajo de una proporción en peso del 0,1 % en peso, de nuevo la estabilización UV adicional generalmente no es suficientemente marcada. En el caso individual, la proporción en peso depende de la finura y asociada a la misma de la superficie específica del pigmento perlescente, así como del espesor de capa de la capa de óxido metálico, preferiblemente la capa de TiO₂. Pigmentos más finos y capas de TiO₂ más gruesas también requieren en general un mayor contenido de óxido de cerio y/o hidróxido de cerio y/u óxido de cerio hidratado.
- [0068]** En el caso de formas de realización especialmente preferidas, la cantidad de la capa que contiene cerio, calculada como cerio elemental, se encuentra en un intervalo del 0,2 a 1,0 % en peso, más preferiblemente en un intervalo del 0,35 al 0,9 % en peso, respectivamente referido al peso total del pigmento perlescente.
- [0069]** El contenido de óxido de cerio de la capa que contiene cerio también se determina, por ejemplo, mediante análisis de fluorescencia de rayos X (RFA). Otro procedimiento para determinar el contenido de óxido de

cerio en la capa superior es XPS. En el caso de este procedimiento, en combinación con pulverización catódica, puede obtenerse adicionalmente un perfil profundo de los elementos del recubrimiento superficial. El contenido de cerio de la capa que contiene cerio se determina preferiblemente mediante análisis de fluorescencia de rayos X.

5 **[0070]** En formas de realización sumamente preferidas, el recubrimiento de los pigmentos perlescentes con la capa protectora que contiene cerio se realiza en medio acuoso. Se cree que a este respecto - a diferencia de la vía descrita en el documento EP 1 682 622 B1 de deposición de disolventes orgánicos - se forma una capa protectora más uniforme mejor estructurada. Por tanto, también parece que solo se necesita muy poco material para obtener una estabilidad UV y a la intemperie suficiente.

10

[0071] La proporción de la capa superior en el pigmento perlescente total se encuentra preferiblemente en un intervalo del 1,0 al 5,0 % en peso, referido al peso total del pigmento perlescente. Con especial preferencia, la proporción de la capa superior se encuentra en un intervalo del 2,0 al 4,0 % en peso, referido al peso total del pigmento perlescente.

15 Es más preferido que la relación en peso de óxido de estaño, calculado como SnO_2 , con respecto a cerio, calculado como cerio elemental, en la capa superior se encuentre en un intervalo de 2 a 10. Con especial preferencia, la relación en peso de óxido de estaño, calculado como SnO_2 , con respecto a cerio, calculado como cerio elemental, en la capa superior se encuentra en un intervalo de 2,5 a 9 y de manera muy especialmente preferida en un intervalo de 3 a 7.

20

[0072] Por debajo de una relación de 2,0, la proporción de óxido de cerio llega a ser demasiado alta y así se produce un posible cambio de color no deseado. Por encima de una relación de 10 está disponible demasiado poco óxido de cerio para permitir que se desarrolle el efecto sinérgico de estas dos capas. Además, se necesita óxido de estaño, preferiblemente SnO_2 , en cantidades suficientes para efectuar la estabilidad a la intemperie deseada.

25 Cantidades óxido de estaño demasiado altas conducen a un desplazamiento no deseado del color de interferencia.

[0073] Los silanos oligoméricos son preferiblemente silanos oligoméricos basados en agua que se conocen de los documentos EP 0 675 128, EP 0 716 127 y EP 0 716 128. Un uso como capa de compatibilización orgánica en el caso de pigmentos perlescentes estables a la intemperie se conoce del documento EP 0 888 410 B1. Esta capa de compatibilización efectúa una excelente compatibilidad con el sistema de aplicación, normalmente el aglutinante de un color o un barniz.

30

[0074] Estos silanos oligoméricos basados en agua contienen al menos un tipo de grupos funcionales. Por un grupo de unión funcional se entiende en el marco de esta invención un grupo funcional que puede interactuar químicamente con el aglutinante. La interacción química puede a este respecto estar constituida por un enlace covalente, un enlace por puentes de hidrógeno o una interacción iónica. Según la invención, al menos un grupo amino está presente como grupo funcional. Además, en los silanos oligoméricos basados en agua están contenidas proporciones de silano hidrófobas, preferiblemente proporciones de alquilsilano, que están unidos covalentemente mediante enlaces siloxano con los grupos funcionales que contienen silanos.

40

[0075] La elección de un grupo funcional adecuado depende de la naturaleza química del aglutinante. Preferiblemente, se elige un grupo funcional químicamente compatible con las funcionalidades del aglutinante para hacer posible una buena unión. Esta propiedad es muy importante en cuanto a pigmentos perlescentes estables a la intemperie y estables a UV, ya que de esta manera se logra una adhesión suficientemente grande entre el pigmento y el aglutinante curado. Esto se verifica, por ejemplo, en la prueba de adhesión como la prueba de cortes cruzados con cargas de prueba de agua de condensación según DIN 50 017. La existencia de una prueba tal representa una condición necesaria para el uso de pigmentos perlescentes estables a la intemperie en el pintado de automóviles.

45

[0076] Los silanos oligoméricos que van a usarse según la invención contienen obligatoriamente grupos amino como grupo funcional. La función amino es un grupo funcional que puede entrar en una o varias interacciones químicas con la mayoría de los grupos presentes en los aglutinantes. Ésta puede contener un enlace covalente como, por ejemplo, con funciones isocianato o carboxilato del aglutinante, o enlaces por puentes de hidrógeno como con funciones OH- o COOR- o también interacciones iónicas. Una función amino es, por tanto, muy adecuada para el fin de la unión química del pigmento perlescente a distintos aglutinantes.

50

[0077] En el caso de formas de realización preferidas adicionales, los silanos oligoméricos presentan grupos alquilo de 1 a 18 átomos de C. La superficie del pigmento se hidrofobiza parcialmente mediante los grupos alquilo, lo que hace posible una repulsión de agua y una mejor orientación paralela plana en el medio de aplicación. Más preferiblemente, los silanos oligoméricos basados en agua contienen grupos alquilo de 1 a 8 átomos de C y con

55

especial preferencia de 2 a 6 átomos de C, todavía más preferiblemente de 3 a 4 átomos de C.

[0078] Los grupos alquilo pueden a este respecto ser lineales, ramificados y dado el caso cíclicos.

[0079] Los silanos oligoméricos basados en agua se producen preferiblemente por

5

- Mezcla de aminoalquilcoxisilanos solubles en agua de fórmula general II



10 preferiblemente aminopropiltrióxosilano, aminopropilmetildietóxosilano, aminopropiltrimetóxosilano o aminopropilmetildimetóxosilano, con alquiltrialcoxisilanos no solubles en agua de fórmula general IIIa



15 preferiblemente propiltrimetóxosilano, propiltrióxosilano, metiltrióxosilano, metiltrimetóxosilano, etiltrimetóxosilano, etiltrióxosilano, isobutiltrimetóxosilano o isobutiltrióxosilano y/o dialquildialcoxisilanos no solubles en agua de fórmula general IV



20

preferiblemente dimetildimetóxosilano, dimetildietóxosilano, metilpropildimetóxosilano o metilpropildietóxosilano, y/o mezclas de alquiltrialcoxisilanos y dialquildialcoxisilanos no solubles en agua de fórmulas generales III y IV, en las que R es un grupo orgánico con funcionalidad amino,

25 R^1 , R^{1*} , R^{1**} y R^{1***} , independientemente entre sí, representan un resto metilo o etilo, R^2 un resto alquilo lineal o cíclico o ramificado con 1 a 8 átomos de C,

A un resto alquilo no ramificado o ramificado con 1 a 3 átomos de C y

A' un resto alquilo no ramificado o ramificado con 1 a 3 átomos de C y $0 < y \leq 1$,

- Adición de agua a la mezcla y

30 - Ajuste del valor de pH de la mezcla de reacción a un valor entre 1 y 8 y

- Eliminación del alcohol ya presente y/o formado en la reacción.

[0080] El silano oligomérico puede además producirse por

35 - Mezcla de Q moles de aminoalquilcoxisilanos solubles en agua de fórmula general II $R-Si(R^1)_y(OR^{1*})_{3-y}$, preferiblemente aminopropiltrióxosilano, aminopropilmetildietóxosilano, aminopropiltrimetóxosilano o aminopropilmetildimetóxosilano, con M moles de alquilcoxisilanos no solubles en agua de fórmula general IIIb



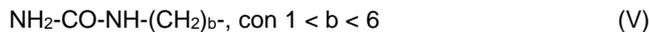
40

en la que R es un grupo orgánico con funcionalidad amino,

R^1 , R^{1*} y R^{1**} representa un resto metilo o etilo y

R^3 un resto alquilo lineal o cíclico o ramificado con 1 a 6 átomos de C o un grupo ureido-alquilo de fórmula general V

45



preferiblemente $b = 3$, y $0 < y \leq 1$, en la relación molar $0 < M/Q \leq 2$,

50 - Adición de agua a la mezcla,

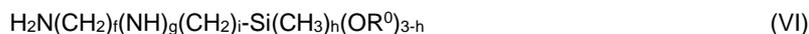
- Ajuste del valor de pH de la mezcla de reacción a un valor entre 1 y 8 y

- Eliminación opcional del alcohol ya presente y/o formado en la reacción.

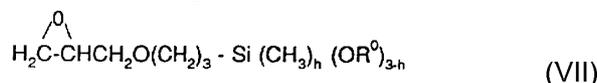
[0081] Además, el silano oligomérico que puede obtenerse por

55

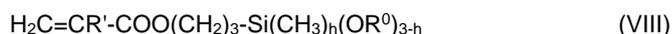
- Mezcla de organosilanos solubles en agua de fórmula general VI



en la que $0 \leq f \leq 6$, $g = 0$ si $f = 0$, $g = 1$ si $f > 1$, y en la que $0 \leq i \leq 6$ y $0 \leq h \leq 1$ y R^0 son grupo metilo, etilo, propilo o isopropilo, preferiblemente aminopropiltrimetoxisilano, con organosilanos solubles en agua, sin embargo no estables en medio acuoso, de fórmula general VII



5 en la que $0 < h \leq 1$ y R^0 presenta un resto metilo, etilo, propilo o isopropilo, preferiblemente glicidiloxipropiltrimetoxisilano, y/o de fórmula general VIII



10 en la que $0 \leq h \leq 1$, R^0 representan un resto metilo, etilo, propilo o isopropilo y R' un resto metilo o hidrógeno, preferiblemente metacriloxipropiltrimetoxisilano, y un organosilano no soluble en agua de fórmula general IX



15 en la que $0 \leq h \leq 1$, R^0 representa un resto metilo, etilo, propilo o isopropilo y R'' un resto de hidrocarburo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 8 átomos de C, preferiblemente propiltrimetoxisilano, en la relación molar $M = a / (b + c + d)$, en la que a es la suma de los números molares de los organosilanos según la fórmula VI, b la suma de los números molares de los organosilanos según la fórmula VII, así como c la suma de los números molares de los organosilanos según la fórmula VIII y d la suma de los números molares de los organosilanos según la fórmula IX, con $0 \leq M \leq 3$, especialmente para M igual a 0 con a igual a 0 y/o c igual a d igual a 0 y $b \geq 1$, así como preferiblemente $0 \leq M \leq 3$,

20

- Adición de una mezcla de agua / ácido a la mezcla,
- Ajuste del valor de pH de la mezcla de reacción a un valor entre 1 y 8 y
- 25 - Eliminación opcional del alcohol ya presente y/o formado en la reacción.

[0082] Preferiblemente, durante la separación por destilación del alcohol se añade agua en la medida en que el alcohol o la mezcla de alcohol/ agua se elimine del medio de reacción. Para ajustar el valor de pH son especialmente adecuados ácidos monobásicos. Así, los productos producidos tampoco liberan alcoholes mediante hidrólisis con la dilución con agua y presentan un punto de inflamación de claramente más de 70 °C.

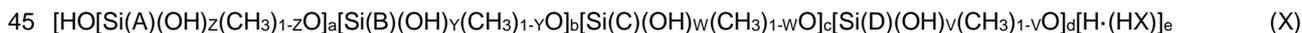
30

[0083] Los silanos oligoméricos basados en agua se unen de forma evidentemente excelente a la capa que contiene cerio, y por tanto no se necesita para esto, a diferencia del estado de la técnica, otra capa de óxido metálico en la capa superior. Debido al bajo contenido de óxido de estaño y óxido de cerio no se perjudican las propiedades ópticas del pigmento perlescente según la invención. Con ayuda de los sistemas de silanos oligoméricos basados en agua, grupos insolubles o difícilmente solubles en agua como, por ejemplo, grupos alquilo de silanos también pueden unirse sin problemas a la superficie de los pigmentos perlescentes.

35

[0084] Los silanos oligoméricos basados en agua obtenidos, es decir, composiciones que contienen organopolisiloxanos basadas en agua, están esencialmente libres de disolventes orgánicos y poseen un punto de inflamación de más de 70 °C. Como mediante la mezcla con agua los grupos alcoxi ya se hidrolizaron esencialmente, menos del 5 % en peso de alcoholes, por ejemplo metanol y/o etanol, se liberan mediante hidrólisis al diluirse con agua. Resultan, por ejemplo, compuestos con la siguiente estructura aproximada (fórmula X)

40



en la que

- A = resto de aminoalquilo derivado de la fórmula general VI,
- 50 B = resto de glicidil éter alquilo de fórmula general VII,
- C = resto de acriloxialquilo o metacriloxialquilo de fórmula general VIII,
- D = resto de alquilo de fórmula general IX,
- HX = ácido monobásico, en el que X = resto de ácido inorgánico u orgánico como, por ejemplo, cloruro, nitrato, formiato, acetato,
- 55 v es igual a 0 o 1 y w igual a 0 o 1 e y igual a 0 o 1 y z igual a 0 o 1 y $a + b + c + d \geq 4$ y $a \leq e \leq 2a$, con $0 < a / (b + c + d) \leq 3$, así como para $0,5 \leq a / (b + c + d) \leq 3$.

[0085] Es objetivo de los grupos funcionales silicio formar enlaces químicos con los grupos hidroxilo de la capa que contiene cerio sobre la superficie del pigmento perlescente. De esta manera se forma un enlace estable entre el silano y la superficie del pigmento.

5

[0086] Los grupos organofuncionales del silano oligomérico tienen el objetivo de producir enlaces con el polímero del sistema de aplicación, por ejemplo de un barniz al agua. Como los oligómeros pueden equiparse con varios grupos funcionales que se diferencia entre sí, el pigmento puede usarse en diferentes sistemas de barnices al agua. Una equipación con grupos metacrilato y amino significa, por ejemplo, que el pigmento puede usarse para los sistemas de barnices al agua con poliéster como polímero y para sistemas de barnices al agua con poliuretano como polímero.

10

[0087] Los silanos oligoméricos basados en agua obtenidos, es decir, composiciones que contienen organopolisiloxanos basadas en agua, están ventajosamente esencialmente libres de disolventes orgánicos y poseen un punto de inflamación de más de 70 °C. Como mediante la mezcla con agua los grupos alcoxi ya están esencialmente hidrolizados, menos del 5 % en peso de los alcoholes, como por ejemplo, metanol y/o etanol, se liberan mediante hidrólisis al diluirse con agua.

15

[0088] Ejemplos de los silanos oligoméricos basados en agua son hidrolizado de aminosilano acuoso libre de alcohol (Dynasylan Hydrosil 1151), co-oligómero de silano con funcionalidad amino/alquilo acuoso libre de alcohol (Dynasylan Hydrosil 2627), co-oligómero de siloxano con funcionalidad diamino/alquilo acuoso libre de alcohol (Dynasylan Hydrosil 2776), co-oligómero de siloxano con funcionalidad amino/vinilo acuoso libre de alcohol (Dynasylan Hydrosil 2907), co-oligómero de siloxano con funcionalidad amino/alquilo acuoso libre de alcohol (Dynasylan Hydrosil 2909), co-oligómero de siloxano con funcionalidad amino/alquilo acuoso libre de alcohol (Dynasylan Hydrosil 2909), Hydrosil 2926) o co-oligómero de siloxano con funcionalidad amino/metacrilato acuoso libre de alcohol (Dynasylan Hydrosil 2929), sistema de diaminosilano oligomérico (Dynasylan 1146).

20

25

[0089] Adicionalmente, pueden encontrar uso silanos adicionales. Sin embargo, preferiblemente se usan exclusivamente silanos oligoméricos basados en agua.

30

[0090] Los sistemas de silano oligoméricos pueden usarse en cantidades despreciablemente bajas, ya que tienen una acción muy efectiva. Puede determinarse su contenido indirectamente a partir del contenido de C del pigmento perlescente según la invención. El contenido de C de los pigmentos perlescentes según la invención se encuentra preferiblemente en un intervalo del 0,03 al 0,5 % en peso y con especial preferencia en un intervalo del 0,1 al 0,35 % en peso, respectivamente referido al peso total del pigmento perlescente.

35

Puede determinarse el valor de C, por ejemplo, mediante el instrumento CS-200 (proveedor: Lico Instrumente GmbH). Aquí se determina el contenido de C en forma de CO₂ después de una combustión controlada de la muestra de pigmento.

Estos contenidos de C muy bajos indican una proporción correspondientemente baja de silanos oligoméricos sobre la superficie de pigmentos perlescentes y, por lo tanto, una efectividad sorprendentemente alta de esta capa de compatibilización.

40

[0091] Es sumamente preferido que el recubrimiento de los pigmentos perlescentes con la capa superior entera se realice en medio acuoso.

45

Un recubrimiento en medio acuoso es más barato que cualquiera en medio orgánico y evita el problema de la deposición de los disolventes orgánicos.

[0092] Además, el objetivo según la presente invención proporcionando un procedimiento para la preparación de pigmento perlescente estable a la intemperie según una de las reivindicaciones precedentes,

50

caracterizado por que

el procedimiento comprende las siguientes etapas:

a) Clasificación opcional de sustratos en forma de plaquitas recubiertos o no recubiertos obteniendo sustratos que preferiblemente presentan los índices D₁₀, D₅₀, D₉₀ de una distribución de frecuencia acumulada de una función de distribución de tamaño media en volumen con una diferencia ΔD en un intervalo del 0,7 - 1,4,

55

b) Suspensión de los sustratos en forma de plaquitas recubiertos o no recubiertos, opcionalmente de la etapa a), en disolución acuosa y recubrimiento de los sustratos en forma de plaquitas recubiertos o no recubiertos con uno o varios óxidos metálicos de alta refracción obteniendo pigmentos perlescentes que opcionalmente son calcinados,

- c) Recubrimiento de los pigmentos perlescentes recubiertos en la etapa b) en disolución acuosa con óxido de estaño, hidróxido de estaño y/u óxido de estaño hidratado mediante hidrólisis de una sal de estaño o de un compuesto organometálico de estaño hidrolizable en un intervalo del pH de 1,5 a 3,0,
- 5 d) Recubrimiento de los pigmentos perlescentes recubiertos en la etapa c) en disolución acuosa con óxido de cerio, hidróxido de cerio y/u óxido de cerio hidratado mediante hidrólisis de una sal de cerio o de un compuesto organometálico de cerio hidrolizable,
- e) Recubrimiento de los pigmentos perlescentes recubiertos en la etapa d) en disolución acuosa con silanos oligoméricos,
- 10 f) Separación de los pigmentos perlescentes recubiertos en la etapa e), opcionalmente lavado con agua desmineralizada, y
- g) Secado opcional, preferiblemente a una temperatura de un intervalo de 80° a 160 °C.

[0093] Para precipitar la capa de óxido de estaño, preferiblemente la capa de SnO₂, se trabaja preferiblemente a un valor de pH en un intervalo de 1,6 a 2,5 y con especial preferencia de 1,7 a 2,3. A este
15 respecto, el pH se mantiene constante preferiblemente mediante la adición simultánea de ácido o base o un sistema tampón adecuado.

[0094] La temperatura de reacción se encuentra preferiblemente en un intervalo de 50 a 95 °C y más especialmente en un intervalo de 65 a 85 °C.

20 Sales adecuadas para precipitar la capa de óxido de estaño, preferiblemente la capa de SnO₂, son las sales de estaño tetravalente como, por ejemplo, SnCl₄, Sn(NO₃)₄, Sn(SO₄)₂ o Sn(acetato)₄.

[0095] Para precipitar la capa que contiene cerio, que comprende óxido de cerio y/o hidróxido de cerio y/u óxido de cerio hidratado o está constituida por éstos, se usan preferiblemente sales o compuestos organometálicos
25 de cerio hidrolizables como acetato de cerio (III), acetilacetato de cerio (III), nitrato de cerio (III), cloruro de cerio (III), sulfato de cerio (III) o amonionitrato de cerio (IV). La precipitación se realiza a una temperatura de un intervalo de preferiblemente 30 a 100 °C, todavía más preferiblemente 40 a 75 °C. El valor de pH de esta precipitación se encuentra preferiblemente en un intervalo de 3 a 7 y, siempre y cuando sea necesario, se mantiene constante mediante la adición simultánea de ácido o base o un sistema tampón adecuado.

30 **[0096]** La precipitación o unión del silano oligomérico basado en agua sobre o en la superficie del pigmento se realiza preferiblemente a una temperatura de un intervalo de 75 a 80 °C y preferiblemente a un valor de pH de un intervalo de 5 a 11.

35 **[0097]** La clasificación de los sustratos de pigmento puede realizarse mediante instrumentos adecuados como centrifugadoras, tamices, decantadores o ciclones o unidades de sedimentación, siendo posible también combinaciones discrecionales de estos instrumentos y de las técnicas asociadas a ellos.

40 **[0098]** La influencia del recubrimiento sobre las propiedades ópticas de los pigmentos perlescentes llega a ser evidente especialmente después de la carga de agua de condensación. En un sistema de capa base/barniz transparente, la prueba de agua de condensación permite además una conclusión sobre la humectación y la incorporación de los pigmentos perlescentes en la matriz de aglutinantes. Después de la carga bajo condiciones exactamente definidas en la prueba de agua de condensación según DIN 50 017 (agua de condensación-climas constantes), se evalúan, por una parte, la adhesión mediante la prueba de cortes cruzados, como también las
45 propiedades ópticas, como la nitidez de imagen (DOI: distinctness of image), comportamiento de hinchamiento o brillo, en comparación con una muestra no cargada.

[0099] A pesar de la carga de agua de condensación, las propiedades ópticas de los pigmentos perlescentes según la invención solo se alteran insignificativamente. Los pigmentos perlescentes según la invención también
50 muestran sorprendentemente buenos resultados en la prueba de cortes cruzados. Se ha mostrado que la utilización de un sistema de silano oligomérico sobre la superficie recubierta del pigmento dificulta claramente una penetración de agua o humedad en el recubrimiento. Se supone que esto se atribuye a una combinación mejorada del grado de reticulación del silano y el grado de unión del silano a la superficie recubierta del pigmento. En el caso de un sistema de silano oligomérico que va a utilizarse según la invención, ya hay un grado de reticulación de silano elevado
55 debido a la oligomerización. Mediante esto se garantiza una modificación superficial homogénea sobre la superficie recubierta del pigmento. El grado de unión de silano define la intensidad de unión entre la superficie del pigmento recubierta y el sistema de silano oligomérico que va a utilizarse según la invención.

[0100] Una comparación de los pigmentos perlescentes según la invención con pigmentos perlescentes que

solo presentan una capa que contiene cerio muestra claramente que los últimos presentan tanto una pérdida de sus propiedades ópticas en la prueba de agua de condensación como no presentan la adhesión deseada en la prueba de cortes cruzados. Sorprendentemente, los pigmentos de brillo perlado según la invención muestran en la prueba de agua de condensación resultados comparables o incluso mejores que los pigmentos perlescentes, que tanto
5 presentan una capa que contiene cerio como también una que contiene SiO₂, que se modificó superficialmente con silanos monoméricos, en la estructura en capas.

[0101] No fue previsible que la sustitución de una capa de SiO₂ modificada superficialmente con silanos monoméricos por un sistema de silano oligomérico condujera a pérdida de las propiedades de adhesión y ópticas
10 bajo las condiciones de la prueba de agua de condensación. En cuanto a los pigmentos conocidos por el estado de la técnica que presentan una capa de SiO₂ como capa de barrera adicional, fue sorprendente que también pudieran obtenerse pigmentos estables a la intemperie sin esta capa de barrera adicional. Además de un ahorro de costes en el proceso de fabricación, es extraordinariamente ventajoso que mediante el ahorro de una capa puedan obtenerse pigmentos perlescentes que cumplen los requisitos, como, por ejemplo, estabilidad a la intemperie, y a pesar de esto
15 solo se influyen insignificativamente las propiedades ópticas por capas adicionales.

[0102] Los sistemas de silano oligoméricos poseen, en comparación con los silanos monoméricos o mezclas de silanos monoméricos, la ventaja que en el uso de los sistemas de silano oligoméricos se aplica una composición previamente reticulada sobre la superficie del pigmento recubierta. Sin embargo, en el uso de silanos monoméricos,
20 debido a la situación competitiva entre los distintos componentes de silano reactivos y los grupos OH de las superficies del pigmento recubiertas, se aplica un recubrimiento con grado de reticulación variable. Por ejemplo, puede demostrarse que el grado de reticulación de silano de aminosilanos monoméricos altamente reactivos como Dynasytan AMEO puede ser muy distinto sobre la superficie del pigmento recubierta y, por tanto, la modificación superficial puede ser no homogénea. El grado de unión de silano a la superficie del pigmento recubierta también
25 puede variar sobre la superficie de los pigmentos que van a recubrirse debido a la situación competitiva entre los grupos OH de los silanos monoméricos y los grupos OH reactivos y, por tanto, conducir a una falta de homogeneidad adicional de la modificación superficial. Esta falta de homogeneidad de la modificación superficial se manifiesta especialmente en propiedades ópticas y de adhesión empeoradas en las condiciones de la prueba de agua de condensación.

[0103] Un factor adicional que no debe despreciarse, especialmente para las aplicaciones en exteriores y en el pintado de automóviles, es la estabilidad a la intemperie de los pigmentos utilizados. Los pigmentos perlescentes según la invención destacan por sus bajas desviaciones en el tono de color o su baja pérdida de brillo en una prueba a la intemperie acelerada.
30

[0104] Debido a la actividad UV de los pigmentos perlescentes que contienen dióxido de titanio que puede desencadenar una descomposición acelerada de compuestos orgánicos, por ejemplo, una matriz de aglutinantes, en las aplicaciones en exteriores se utilizan pigmentos perlescentes estabilizados. Para comprobar la eficacia de la estabilización, aplicaciones de barniz de pigmentos perlescentes se exponen a la luz UV y a continuación se miden
40 colorimétricamente en comparación con las muestras sin carga correspondientes. La desviación en el tono de color ΔE* es una medida de la solidez a la luz del barniz pigmentado. Los pigmentos perlescentes según la invención influyen solo insignificativamente en las propiedades ópticas de un barniz que contiene melamina después de la exposición a UV.

[0105] Es objeto de la invención además el uso de los pigmentos perlescentes según la invención para la pigmentación de barnices, tintas de imprenta, plásticos y cosméticos. Para esto pueden utilizarse como mezclas con pigmentos habituales en el comercio, por ejemplo pigmentos de absorción inorgánicos y orgánicos, pigmentos de efecto, como pigmentos de efecto metálicos y pigmentos perlescentes y/o pigmentos LCP.

[0106] Usos preferidos de los pigmentos perlescentes estables a la intemperie según la invención son recubrimientos, barnices, barnices para automóviles, barnices en polvo y tintas de imprenta.

[0107] En otra forma de realización, la presente invención comprende pigmentos perlescentes estables a la intemperie basados en plaquitas de mica sintética, que están recubiertas con por lo menos una capa de rutilo-TiO₂.
55 La cantidad de TiO₂ asciende por lo menos al 40 % en peso, referido al peso total del pigmento perlescente. La capa superior presenta a este respecto los siguientes componentes:

a) 1,5 al 2,5 % en peso de óxido de estaño, calculado como SnO₂, referido al peso total del pigmento perlescente, seguido de

- b) una capa que contiene cerio, calculado como cerio elemental, en una cantidad del 0,5 al 0,9 % en peso de cerio, referido al peso total del pigmento perlescente, y
 c) una capa orgánica externa que también puede denominarse la capa de compatibilización, que está constituida por silanos oligoméricos basados en agua,

5

comprendiendo ésta grupos amino.

[0108] En otra forma de realización, la invención comprende pigmentos perlescentes estables a la intemperie basados en plaquitas de vidrio con una diferencia ΔD de 0,8 a 1,2, que están recubiertas por lo menos con un capa de rutilo-TiO₂. La cantidad de TiO₂ por lo menos asciende al 40 % en peso, referido al peso total del pigmento perlescente. La capa superior presenta a este respecto los siguientes componentes:

- a) 1,5 al 2,5 % en peso de óxido de estaño, calculado como SnO₂, referido al peso total del pigmento perlescente, seguido de
 15 b) una capa que contiene cerio, calculado como cerio elemental, en una cantidad del 0,5 al 0,9 % en peso de cerio, referido al peso total del pigmento perlescente, y
 c) una capa de compatibilización orgánica externa que está constituida por silanos oligoméricos basados en agua, comprendiendo ésta grupos amino.

20 **[0109]** Según una variante preferida de la invención, la capa superior del pigmento perlescente según la invención está constituida exclusivamente por las tres capas a), b) y c). En el caso de la capa de óxido de estaño y la capa que contiene cerio, como se definió arriba, se trata preferiblemente de capas no calcinadas.

EJEMPLOS

25

[0110] Los siguientes ejemplos explicarán más detalladamente la invención, sin, sin embargo, limitarla. Todos los datos en peso deben entenderse como % en peso.

I Producción de pigmentos

30

Ejemplo 1:

[0111] Se suspendieron 100 g de pigmento perlescente azul que puede obtenerse en el comercio basado en mica sintética recubierta con TiO₂ de finura 10 - 40 μm (Symic C261, empresa Eckart) en 900 g de agua. A
 35 continuación se calentó la dispersión a 70 °C y a un valor de pH de 2,2 se dosificó una disolución de 5,17 g de SnCl₄ x 5H₂O en 45 ml de ácido clorhídrico diluido con una velocidad de 2 ml/min, manteniéndose constante el valor de pH mediante la adición gota a gota simultánea de solución de sosa cáustica al 20 %. Luego se agitó otros 20 min y el valor de pH se aumentó a 4,2 con solución de sosa cáustica. Luego se dosificó una disolución constituida por 2,17 g
 40 de Ce(NO₃)₃ x 6H₂O disuelta en 50 ml de agua desmineralizada. Al mismo tiempo, el valor de pH se mantuvo constante mediante la adición gota a gota de una disolución de NaOH al 10 %. Después de añadirse completamente la disolución, se agitó 1 h y a continuación de esto se ajustó el valor de pH a 10 con solución de sosa cáustica diluida. Después se añadieron 5,7 g de Dynasylan 1146 diluido con 24,3 g de agua desmineralizada en la suspensión y se agitó 180 min, luego se separó por filtración la suspensión y la torta de filtración se lavó con agua desmineralizada. La torta de filtración se secó a vacío a 95 °C.

45

[0112] El pigmento tenía un contenido de SnO₂ del 2,2 y un contenido de Ce del 0,7 % en peso (que se corresponde con el 0,82 % en peso de Ce₂O₃), referido al peso total del pigmento. El pigmento presentó la siguiente distribución de tamaño de partícula (MALVERN Mastersizer MS 2000): D₁₀ = 11,2 μm , D₅₀ = 22,5 μm , D₉₀ = 39,2 μm . El contenido de C se encontró en el 0,2 % en peso.

50

Ejemplo 2:

[0113] Se suspendieron 100 g de pigmento perlescente rojo que puede obtenerse en el comercio basado en mica sintética recubierta con TiO₂ de finura 10 - 40 μm (Symic C241, empresa Eckart) en 900 g de agua. A
 55 continuación se calentó la dispersión a 70 °C y a un valor de pH de 2,2 se dosificó una disolución de 5,64 g de SnCl₄*5H₂O en 45 ml de ácido clorhídrico diluido con una velocidad de 2 ml/min, manteniéndose constante el valor de pH mediante la adición gota a gota simultánea de solución de sosa cáustica al 20 %. Luego se agitó otros 20 min y el valor de pH se aumentó a 4,2 con solución de sosa cáustica. Luego se dosificó una disolución constituida por 2,17 g de Ce(NO₃)₃ x 6H₂O disuelta en 50 ml de agua desmineralizada. Al mismo tiempo, el valor de pH se mantuvo

constante mediante la adición gota a gota de una disolución de NaOH al 10 %. Después de añadirse completamente la disolución, se agitó 1 h y a continuación de esto se ajustó el valor de pH a 10 con solución de sosa cáustica diluida. Después se añadieron 5,7 g de Hydrosil 2627 diluido con 24,3 g de agua desmineralizada en la suspensión y se agitó 180 min, luego se separó por filtración la suspensión y la torta de filtración se lavó con agua desmineralizada. La torta de filtración se secó a vacío a 95 °C.

[0114] El pigmento tenía un contenido de SnO₂ del 2,4 y un contenido de Ce del 0,7 % en peso (que se corresponde con el 0,82 % en peso de Ce₂O₃), referido al peso total del pigmento.

10 **[0115]** El pigmento presentó la siguiente distribución de tamaño de partícula (MALVERN Mastersizer MS 2000): D₁₀ = 10,6 µm, D₅₀ = 22,3 µm, D₉₀ = 40,4 µm. El contenido de C se encontró en el 0,1 % en peso.

Ejemplo 3:

15 **[0116]** Se suspendieron 100 g del pigmento perlescente de color verde obtenido del Ejemplo comparativo 7 en 900 g de agua. A continuación se calentó la dispersión a 70 °C y a un valor de pH de 2,2 se dosificó una disolución de 5,64 g de SnCl₄·5H₂O en 45 ml de ácido clorhídrico diluido con una velocidad de 2 ml/min, manteniéndose constante el valor de pH mediante la adición gota a gota simultánea de solución de sosa cáustica al 20 %. Luego se agitó otros 20 min y el valor de pH se aumentó a 4,2 con solución de sosa cáustica. Luego se dosificó una disolución constituida por 2,17 g de Ce(NO₃)₃ x 6H₂O disuelta en 50 ml de agua desmineralizada. Al mismo tiempo, el valor de pH se mantuvo constante mediante la adición gota a gota de una disolución de NaOH al 10 %. Después de añadirse completamente la disolución, se agitó 1 h y a continuación de esto se ajustó el valor de pH a 10 con solución de sosa cáustica diluida. Después se añadieron 5,7 g de Hydrosil 2907 diluido con 24,3 g de agua desmineralizada en la suspensión y se agitó 180 min, luego se separó por filtración la suspensión y la torta de
25 filtración se lavó con agua desmineralizada. La torta de filtración se secó a vacío a 95 °C.

[0117] El pigmento tuvo un contenido de SnO₂ del 2,4 y un contenido de Ce del 0,7 % en peso (que se corresponde con el 0,82 % en peso de Ce₂O₃), referido al peso total del pigmento.

30 **[0118]** El pigmento presentó la siguiente distribución de tamaño de partícula (MALVERN Mastersizer MS 2000): D₁₀ = 8,7 µm, D₅₀ = 18,8 µm, D₉₀ = 35,9 µm. El contenido de C se encontró en el 0,1 % en peso.

Ejemplo comparativo 1:

35 **[0119]** Se suspendieron 100 g de pigmento perlescente azul que puede obtenerse en el comercio basado en mica recubierta con TiO₂ de finura 5 - 25 µm (PHOENIX PX 2261, empresa Eckart) en 900 g de agua. A continuación se calentó la dispersión a 70 °C y a un valor de pH de 2,4 se dosificó una disolución de 2,30 g de SnCl₄ x 5H₂O en 45 ml de ácido clorhídrico diluido con una velocidad de 2 ml/min, manteniéndose constante el valor de pH mediante la adición gota a gota simultánea de solución de sosa cáustica al 20 %. Después de 30 min de agitación, el
40 sólido se separó por filtración, se lavó con agua y se secó a 120 °C.

[0120] Se suspendió el pigmento recubierto seco en 300 ml de isopropanol y se llevó a temperatura de ebullición. Con agitación se añadieron inicialmente 2,0 g de H₂O y a continuación en el transcurso de una hora se añadió una disolución de 2,17 g de Ce(NO₃)₃ x 6H₂O en 100 g de isopropanol. A continuación se añadió una
45 disolución de 0,45 g de etilendiamina en 8 g de H₂O. Después se introdujeron continuamente durante un periodo de tiempo de 2 h 14,6 g de tetraetoxisilano y 20 g de isopropanol con una bomba de dosificación (Ismatec). A continuación se dejó reaccionar la suspensión durante otras 6 h más. Luego se añadieron 0,4 g de Dynasylan AMEO y 1,3 g de Dynasylan 9116 y se dejó enfriar lentamente. La mezcla se agitó durante la noche a temperatura ambiente y al día siguiente se filtró por succión. La torta de filtración de pigmento se secó a continuación a vacío a
50 100 °C durante 6 h.

[0121] El pigmento tenía un contenido de SnO₂ del 1,0 %, un contenido de cerio del 0,7 % en peso, un contenido de C del 0,9 % en peso y un contenido de SiO₂ del 4,2 % en peso.

55 Ejemplo comparativo 2

[0122] Se suspendieron 100 g de pigmento perlescente azul que puede obtenerse en el comercio basado en mica sintética recubierta con TiO₂ de finura 10 - 40 µm (Symic C261, empresa Eckart) en 900 g de agua. A continuación se calentó la dispersión a 70 °C y a un valor de pH de 2,4 se dosificó una disolución de 2,30 g de SnCl₄

x 5 H₂O en 45 ml de ácido clorhídrico diluido con una velocidad de 2 ml/min, manteniéndose constante el valor de pH mediante la adición gota a gota simultánea de solución de sosa cáustica al 20 %. Después de 30 min de agitación, el sólido se separó por filtración, se lavó con agua y se secó a 120 °C.

- 5 **[0123]** Se suspendió el pigmento recubierto seco en 300 ml de isopropanol y se llevó a temperatura de ebullición. Con agitación se añadieron inicialmente 2,0 g de H₂O y a continuación en el transcurso de una hora se añadió una disolución de 2,17 g de Ce(NO₃)₃ x 6H₂O en 100 g de isopropanol. A continuación se añadió una disolución de 0,45 g de etilendiamina en 8 g de H₂O. Después se introdujeron continuamente durante un periodo de tiempo de 2 h 14,6 g de tetraetoxisilano y 20 g de isopropanol con una bomba de dosificación (Ismatec). A
- 10 continuación se dejó que la suspensión reaccionara durante otras 6 h más. Luego se añadieron 0,4 g de Dynasylan AMEO y 1,3 g de Dynasylan 9116 y se dejó enfriar lentamente. La mezcla se agitó durante la noche a temperatura ambiente y al día siguiente se filtró por succión. La torta de filtración de pigmento se secó a continuación a vacío a 100 °C durante 6 h.
- 15 **[0124]** El pigmento tenía un contenido de SnO₂ teórico del 1,0 %, un contenido de cerio del 0,7 %, un contenido de C del 0,9 % en peso y un contenido de SiO₂ del 4,2 % en peso.

Ejemplo comparativo 3:

- 20 **[0125]** Se suspendieron 100 g de pigmento perlescente azul que puede obtenerse en el comercio basado en mica sintética recubierta con TiO₂ de finura 10 - 40 µm (Symic C261, empresa Eckart) en 900 g de agua. A continuación se calentó la dispersión a 70 °C y a un valor de pH de 2,4 se dosificó una disolución de 2,30 g de SnCl₄ x 5 H₂O en 45 ml de ácido clorhídrico diluido con una velocidad de 2 ml/min, manteniéndose constante el valor de pH mediante la adición gota a gota simultánea de solución de sosa cáustica al 20 %. Después se aumentó el valor de
- 25 pH a 7,5 con disolución de NaOH al 5 % en peso y se agitó 15 min. Se introdujo una disolución de vidrio líquido (15 g de disolución de vidrio líquido, 3,9 % en peso de SiO₂, mezclado con 20,7 g de agua desmineralizada) lentamente en la suspensión y el valor de pH se mantuvo constante a pH 7,5. Luego se agitó otros 20 min y el valor de pH se redujo a 4,2 con ácido clorhídrico diluido. Luego se dosificó una disolución constituida por 2,17 g de Ce(NO₃)₃ x 6H₂O disuelta en 50 ml de agua desmineralizada. Al mismo tiempo, el valor de pH se mantuvo constante mediante la
- 30 adición gota a gota de una disolución de NaOH al 10 %. Después de añadirse completamente la disolución, se agitó 1 h y a continuación de esto se ajustó el valor de pH a 10 con solución de sosa cáustica diluida. Después se añadieron 0,4 g de Dynasylan AMEO y 1,3 g de Dynasylan 9116 en la suspensión y se agitó 280 min, luego se separó por filtración la suspensión y la torta de filtración se lavó con agua desmineralizada. La torta de filtración se secó a vacío a 95 °C.

- 35 **[0126]** El pigmento tenía un contenido de Ce del 0,7 % en peso, referido al peso total del pigmento.

- [0127]** El pigmento presentó la siguiente distribución de tamaño de partícula (MALVERN Mastersizer MS 2000): D₁₀ = 11,5 µm, D₅₀ = 22,9 µm, D₉₀ = 39,6 µm.

Ejemplo comparativo 4:

- 45 **[0128]** Se suspendieron 100 g de pigmento perlescente azul que puede obtenerse en el comercio basado en mica sintética recubierta con TiO₂ de finura 10-40 µm (Symic C261, empresa Eckart) en 900 g de agua. A continuación se calentó la dispersión a 70 °C y a un valor de pH de 2,4 se dosificó una disolución de 2,30 g de SnCl₄ x 5 H₂O en 45 ml de ácido clorhídrico diluido con una velocidad de 2 ml/min, manteniéndose constante el valor de pH mediante la adición gota a gota simultánea de solución de sosa cáustica al 20 %. Luego se agitó otros 20 min y el valor de pH se redujo a 4,2 con ácido clorhídrico diluido. Luego se dosificó una disolución constituida por 2,17 g de Ce(NO₃)₃ x 6H₂O disuelta en 50 ml de agua desmineralizada. Al mismo tiempo, el valor de pH se mantuvo constante
- 50 mediante la adición gota a gota de una disolución de NaOH al 10 %. Después de añadirse completamente la disolución, se agitó 1 h y a continuación de esto se ajustó el valor de pH a 10 con solución de sosa cáustica diluida. Después se añadieron 0,4 g de Dynasylan AMEO y 1,3 g de Dynasylan 9116 en la suspensión y se agitó 280 min, luego se separó por filtración la suspensión y la torta de filtración se lavó con agua desmineralizada. La torta de filtración se secó a vacío a 95 °C.

- 55 **[0129]** El pigmento tenía un contenido de Ce del 0,7 % en peso, referido al peso total del pigmento.

- [0130]** El pigmento presentó la siguiente distribución de tamaño de partícula (MALVERN Mastersizer MS 2000): D₁₀ = 11,2 µm, D₅₀ = 22,5 µm, D₉₀ = 38,9 µm.

Ejemplo comparativo 5:

[0131] Se suspendieron 100 g de pigmento perlescente rojo que puede obtenerse en el comercio basado en mica sintética recubierta con TiO_2 de finura 10 - 40 μm (Symic C241, empresa Eckart) en 900 g de agua. A continuación se calentó la dispersión a 70 °C y a un valor de pH de 2,4 se dosificó una disolución de 2,48 g de $\text{SnCl}_4 \times 5 \text{H}_2\text{O}$ en 45 ml de ácido clorhídrico diluido con una velocidad de 2 ml/min, manteniéndose constante el valor de pH mediante la adición gota a gota simultánea de solución de sosa cáustica al 20 %. Luego se agitó otros 20 min. A continuación de esto se ajustó el valor de pH a 10 con solución de sosa cáustica diluida. Después se añadieron 5,7 g de Hydrosil 2627 diluido con 24,3 g de agua desmineralizada en la suspensión y se agitó 180 min, luego se separó por filtración la suspensión y la torta de filtración se lavó con agua desmineralizada. La torta de filtración se secó a vacío a 95 °C.

[0132] El pigmento presentó la siguiente distribución de tamaño de partícula (MALVERN Mastersizer MS 2000): $D_{10} = 10,9 \mu\text{m}$, $D_{50} = 21,8 \mu\text{m}$, $D_{90} = 38,6 \mu\text{m}$. El contenido de C se encontró en el 0,1 % en peso

Ejemplo comparativo 6:

[0133] Se suspendieron 100 g del pigmento del Ejemplo comparativo 7 en 850 ml de agua desmineralizada y se calentó con agitación turbulenta a 85 °C. El valor de pH se redujo a 4,2 con ácido clorhídrico diluido. Luego se dosificó una disolución constituida por 0,93 g de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ disuelta en 40 ml de agua desmineralizada. Al mismo tiempo el valor de pH se mantuvo constante mediante la adición gota a gota de una disolución de NaOH al 10 %. Después de añadirse completamente la disolución, se agitó 1 h y a continuación de esto se ajustó el valor de pH a 10 con solución de sosa cáustica diluida. Después se añadieron 5,7 g de Dynasylan 1146 diluido con 24,3 g de agua desmineralizada en la suspensión y se agitó 180 min, luego se separó por filtración la suspensión y la torta de filtración se lavó con agua desmineralizada. La torta de filtración se secó a vacío a 95 °C. El pigmento tenía un contenido de Ce teórico del 0,3 % en peso, referido al peso total del pigmento.

[0134] El pigmento presentó la siguiente distribución de tamaño de partícula (MALVERN Mastersizer MS 2000): $D_{10} = 8,2 \mu\text{m}$, $D_{50} = 18,2 \mu\text{m}$, $D_{90} = 35,3 \mu\text{m}$. El contenido de C se encontró en el 0,2 % en peso

Ejemplo comparativo 7:

[0135] Se suspendieron 100 g de plaquitas de mica sintética FM1040 de la empresa Jhejan, China, con la distribución de tamaño de partícula según MALVERN Mastersizer MS 2000: $D_{10}=11,4 \mu\text{m}$, $D_{50}=21,8 \mu\text{m}$, $D_{90}=40,0 \mu\text{m}$, en 850 ml de agua desmineralizada y se calentó con agitación a 80 °C. El valor de pH se redujo a 1,9 con ácido clorhídrico diluido. Luego se formó una capa mediante la adición de una disolución, constituida por 3 g de $\text{SnCl}_4 \times 5 \text{H}_2\text{O}$ (en 10 ml de HCl conc. más 50 ml de agua desmineralizada), con dosificación simultánea de NaOH al 10 %. Después se redujo el valor de pH con HCl diluido a pH 1,6 y después se dosificó una disolución de 950 ml de TiCl_4 (200 g de TiO_2/l de agua desmineralizada) en paralelo con solución de sosa cáustica acuosa al 10 % en la suspensión. Después de terminar el recubrimiento se agitó 1 h, y se separó por filtración.

[0136] La torta de filtración se secó a vacío a 90 °C en la estufa de secado a vacío durante 12 h y a continuación se calcinó. Se obtuvo un pigmento perlescente interferente de color verde intenso (interferencia de 3º orden).

Ejemplo comparativo 8:

[0137] Pigmento perlescente de interferencia rojo basado en plaquitas de mica sintética Symic C241 de la empresa Eckart GmbH.

II Caracterización de pigmentos**Ila Medición de tamaños de partícula**

55

[0138] La curva de distribución de tamaño de los sustratos sintéticos en forma de plaquitas, así como de los pigmentos perlescentes, se determinó con un instrumento de la empresa Malvern (instrumento: MALVERN Mastersizer 2000) según indicaciones del fabricante. Para esto, se añadieron aproximadamente 0,1 g del sustrato correspondiente o pigmento como suspensión acuosa, sin adición de coadyuvantes de dispersión, con agitación

continua mediante una pipeta de Pasteur en la celda de preparación de muestras del instrumento de medición y se midió varias veces. A partir de los resultados de medición individuales se formaron los valores medios resultantes. La evaluación de las señales de dispersión se realizó a este respecto según el procedimiento de Fraunhofer.

- 5 **[0139]** Por tamaño medio D_{50} se entiende en el marco de esta invención el valor D_{50} de la distribución de frecuencia acumulada de la función de distribución de tamaño media en volumen, como se obtiene por los procedimientos de difracción láser. El valor D_{50} especifica que el 50 % de los sustratos sintéticos en forma de plaquitas no metálicas o pigmentos presentan un diámetro que es igual o inferior al valor especificado, por ejemplo 20 μm . Correspondientemente, el valor D_{90} especifica que el 90 % de los sustratos o pigmentos presentan un diámetro que es igual o inferior al valor respectivo. Además, el valor D_{10} especifica que el 10 % de los sustratos o pigmentos presentan un diámetro que es igual a o inferior al valor respectivo.

IIb Determinación del espesor medio de los sustratos sintéticos en forma de plaquitas

- 15 **[0140]** Para determinar el espesor medio de los sustratos sintéticos en forma de plaquitas no metálicas, se incorporaron los sustratos o los pigmentos al 10 % en peso en un barniz transparente de 2K Autoclear Plus HS, empresa Sikkens, con un pincel y se aplicaron sobre un folio con ayuda de una rasqueta en espiral (26 μm de espesor de película húmeda) y se secaron. Después de 24 h de secado, se prepararon pulidos transversales de estas reducciones de rasqueta, que se midieron por microscopía electrónica de barrido. A este respecto se midieron al menos 100 partículas de pigmento para obtener una estadística informativa.

IIc Determinación del contenido de óxido de cerio

- 25 **[0141]** Se determinó el contenido de óxido de cerio de los pigmentos mediante análisis de fluorescencia de rayos X (RFA).

- 30 **[0142]** Para esto, el pigmento se incorporó en una tableta de vidrio de tetraborato de litio, se fijó en probetas graduadas de muestras sólidas y se midió a partir de éstas. Como instrumento de medición sirvió el instrumento Advantix ARL, empresa Thermo Scientific.

III Resistencia a la intemperie de los pigmentos

A Prueba de agua de condensación

- 35 **[0143]** Se incorporaron algunas muestras de pigmento en un sistema de barniz transparente y se produjeron aplicaciones de prueba por pintado por pulverización. La capa base se aplicó con una segunda mano con un barniz transparente de 1 K habitual en el comercio y a continuación se secó al horno. Estas aplicaciones se probaron según DIN 50 017 (agua de condensación-climas constantes). La adhesión se probó mediante cortes cruzados según DIN EN ISO 2409 inmediatamente después del fin de la prueba en comparación con la muestra no cargada. A este respecto, Gt 0 significa ningún cambio y Gt 5 un cambio muy fuerte.

- 45 **[0144]** El comportamiento de hinchamiento se evaluó visualmente inmediatamente después de la carga de agua de condensación según DIN 53230. A este respecto, el índice 0 significa: ningún cambio y el índice 5: cambio muy fuerte.

- [0145]** Finalmente se evaluó visualmente la DOI (*distinctness of image*). Está influida, entre otras cosas, también por el sustrato respectivo y puede cambiarse esencialmente debido a los procesos de hinchado por la retención de agua.

50 **Tabla 1: Resultados de agua de condensación**

Muestra	Brillo a 20° antes de la prueba de AC	Brillo a 20° después de la prueba de AC	Pérdida de brillo en %	DOI	Corte cruzado inmediato	Hinchamiento visualmente
Ejemplo 1	88,7	85,6	3,5 %	80,6	0	1
Ejemplo 2	88,6	88,7	0 %	82,3	1	0
Ejemplo comparativo 1	90,0	79,1	12,1 %	85,4	0	2
Ejemplo comparativo 2	88,5	55,4	37,4 %	76,8	0	4
Ejemplo comparativo 3	88,5	21,3	75,9 %	80,1	4	4
Ejemplo comparativo 4	88,3	68,2	22,8 %	79,8	2	3

[0146] Los ejemplos según la invención presentaron una estabilidad al agua de condensación óptima. Igualmente, los Ejemplos comparativos 1 y 2 mostraron muy buenos resultados de cortes cruzados. No obstante, el Ejemplo comparativo 2 mostró un comportamiento de hinchamiento extremadamente fuerte, que supuestamente puede explicarse por la capa de SiO₂ adicional. Mediante los Ejemplos comparativos 3 y 4 se constató adicionalmente la influencia de hinchamiento negativa de la capa de SiO₂.

[0147] Los Ejemplos comparativos 3 y 4 mostraron además una adhesión claramente peor (cortes cruzados) que puede explicarse, entre otras cosas, mediante el uso de sistemas de silano monomérico. En el caso del Ejemplo comparativo 4, en el que todos los recubrimientos se realizaron en medio acuoso, la unión de los silanos, especialmente del alquilsilano hidrófobo, sobre la superficie del pigmento fue supuestamente no óptima.

[0148] Como las velocidades de hidrólisis y condensación pueden, por lo tanto, diferenciar claramente distintos silanos monoméricos (hasta 850 veces), como se describe en "Hydrolysis and Condensation of organosilanes - EU 10-002/MS/fk/Sept. 97", con el uso de dos silanos diferentes, como se realiza en los Ejemplos comparativos 1 a 4 y 6, es muy probable que el aminosilano se hidrolice y/o condense significativamente antes y pueda así fijarse primero sobre la superficie del pigmento. Por lo tanto, el grado de reticulación del aminosilano ya reaccionado es diferente y la modificación superficial puede ser muy desigual. Solo mucho más tarde se produce la condensación y así la precipitación del alquilsilano, que de esta manera puede cubrir una parte de los grupos de reticulación dispuestos del aminosilano, y éstos ya no están disponibles para la unión al sistema de barniz. Un recubrimiento con alquilsilano, tanto debido al recubrimiento previo con aminosilano ya reaccionado como también debido al impedimento estérico por el grupo alquilo, tampoco podría unirse de forma óptima a la superficie recubierta del pigmento, que podría explicar el hinchamiento más pronunciado de la capa de barniz y así la adhesión intermedia menos favorable.

[0149] El alto valor de DOI del Ejemplo comparativo 1 puede explicarse mediante el material de partida usado. En este ejemplo se usó solo un pigmento de interferencia azul basado en mica natural. Éste es claramente más delgado que los pigmentos comparables basados en mica sintética, por lo que la "nitidez de imagen" se influye positivamente.

B Prueba de WOM (basada en pigmentos rojos o verdes con mica sintética como sustrato)

[0150] Las muestras de pigmento se incorporaron en un sistema de barniz al agua y las aplicaciones de prueba se produjeron mediante pintado por pulverización. La capa base se aplicó como una segunda mano con un barniz transparente habitual en el comercio y a continuación se secó al horno. La prueba a la intemperie acelerada se realizó según SAE 2527 en un instrumento de ensayo Q-Sun Xe 3 HS (empresa Q-Lab). La determinación de los valores de ΔE^* , así como la clasificación según la escala de grises, se realizaron respectivamente con respecto a la muestra no cargada correspondiente.

	Pérdida de brillo a 20° después de 4000 h	Cambio de color ΔE^* después de 4000 h
Ejemplo 2	18 %	1,42
Ejemplo comparativo 8	43 %	3,45
Ejemplo comparativo 6	16 %	2,14

[0151] La descomposición completa, así como el cambio de color, se mostraron en el Ejemplo comparativo 8 los más fuertemente marcados. El Ejemplo comparativo 6 (sin capa de SnO₂) mostró una buena retención de brillo, sin embargo el cambio de color era simplemente insuficiente debido a la fotoactividad más alta.

45 C Resistencia a UV en reducciones de rasqueta

[0152] Esta prueba se realizó según la prueba rápida de UV descrita en el documento EP 0 870 730 para determinar la actividad UV fotoquímica de pigmentos de TiO₂.

[0153] Para esto, se dispersó 1,0 g del pigmento perlescente en 9,0 g de un barniz que contenía melamina rica en dobles enlaces. Se prepararon reducciones de rasqueta sobre papel acartonado y éstas se secaron a temperatura ambiente. Las reducciones de rasqueta se dividieron y en cada caso una de las dos secciones se guardó en la oscuridad como muestra comparativa no cargada. A continuación se irradiaron las muestras durante 150 min en un instrumento de QUV de la empresa Q-Panel con luz que contenía UV (lámpara de UVA-340, intensidad de irradiación 1,0 W/m²/nm). Inmediatamente después del final de la prueba, se determinaron los valores

cromáticos de los especímenes con respecto a la muestra de referencia respectiva con un colorímetro CM-508i de la empresa Minolta. Los valores de ΔE^* resultantes se representan, según la fórmula de Hunter-L*a*b*, en la Tabla 2.

5 **[0154]** En la prueba se observa esencialmente una alteración de color azul grisácea de la capa de TiO_2 del pigmento perlescente en las reducciones de rasqueta debido a los centros de Ti (III) formados bajo la influencia de la luz UV. Condición para esto es que el orificio electrónico haya dejado físicamente el TiO_2 y - por ejemplo mediante reacción con dobles enlaces olefínicos del aglutinante - no pueda recombinarse inmediatamente de nuevo con el electrón restante. Como una capa de barniz que contiene melamina ralentiza significativamente la difusión de (vapor de) agua y oxígeno sobre la superficie del pigmento, tiene lugar una reoxidación claramente retardada de los centros de titanio (III), de manera que se mide el engrisamiento y puede recurrirse al valor de ΔE como medida para la estabilidad UV de los pigmentos. Un valor numérico de ΔE^* más alto de la muestra cargada con respecto a la muestra de referencia no cargada significa, por tanto, una estabilidad UV más baja del pigmento examinado.

Tabla 2: Resultado de la prueba de rasqueta UV

Muestra	Estructura	ΔE^*
Ejemplo 1	Symic C261/ SnO_2 / $\text{Ce}(\text{OH})_3$ /silano olig.	1,0
Ejemplo 2	Symic C241/ SnO_2 / $\text{Ce}(\text{OH})_3$ /silano olig.	1,6
Ejemplo 3	Verde de interferencia// SnO_2 / $\text{Ce}(\text{OH})_3$ /silano olig.	3,2
Ejemplo comparativo 5	Symic C241/ SnO_2	21,4
Ejemplo comparativo 6	Verde de interferencia/ $\text{Ce}(\text{OH})_3$ /silano olig.	10,4
Ejemplo comparativo 7	Verde de interferencia	28,3
Ejemplo comparativo 8	Symic C241 (Rojo de interferencia)	24,0

15

[0155] Todos los ejemplos comparativos presentaron un cambio de color (ΔE^*) claramente más fuerte después de la exposición correspondiente. La capa intermedia de SnO_2 adicional de los pigmentos según la invención actúa como capa de barrera adicional, con respecto a la humedad, por lo que, junto con la capa de hidróxido de cerio, se inhibe la formación de radicales sobre la superficie de los pigmentos y de esta manera se reduce claramente la fotoactividad. Si los pigmentos se cubren solo con los componentes individuales, aunque el efecto estabilizante es visible, es claramente inferior que en la combinación según la invención.

20

D Constancia del tono de color y propiedades ópticas en comparación con material de partida

25 **[0156]** Se examinaron visualmente cambios del tono de color que eventualmente se produjeron mediante reducciones de rasqueta de los pigmentos respectivos en un barniz de nitrocelulosa convencional (barniz mixto de bronce del Dr. Renger Erco 2615e; empresa Morton, nivel de pigmentación del 6 % en peso, referido al peso total del barniz seco) sobre diagramas de opacidad negro-blanco (Byko-Chart 2853, empresa Byk Gardner). A este respecto, se comprobó visualmente que en los pigmentos perlescentes según la invención no puede apreciarse ninguna diferencia con respecto al material de partida. Por el contrario, las reducciones de rasqueta de los pigmentos de los Ejemplos comparativos 1 - 3 con respecto al material de partida utilizado en los ejemplos comparativos presentaron aisladas las denominadas motas.

30

REIVINDICACIONES

1. Pigmento perlescente estable a la intemperie, que comprende
- 5 un sustrato en forma de plaquitas recubierto o no recubierto que está seleccionado del grupo que está constituido por plaquitas de mica sintética, plaquitas de vidrio, plaquitas de SiO_2 , plaquitas de Al_2O_3 , plaquitas de boehmita sintética, plaquitas de BiOCl o y sus mezclas, un recubrimiento cromóforo con al menos un óxido metálico de alta refracción, y una capa superior,
- 10 en el que la capa superior comprende la siguiente secuencia de capas:
- a) una primera capa de óxido de estaño y/o hidróxido de estaño y/u óxido de estaño hidratado,
- b) una segunda capa que contiene cerio que comprende óxido de cerio y/o hidróxido de cerio y/u óxido de cerio hidratado,
- 15 c) un recubrimiento organoquímico aplicado sobre la capa que contiene cerio que contiene o está constituido por silanos oligoméricos, en el que los silanos oligoméricos presentan uno o varios grupos amino y los silanos oligoméricos están unidos químicamente con la capa que contiene cerio.
2. Pigmento perlescente estable a la intemperie según la reivindicación 1, caracterizado por que el
- 20 sustrato está seleccionado del grupo que está constituido por plaquitas de mica sintética, plaquitas de vidrio y sus mezclas.
3. Pigmento perlescente estable a la intemperie según una de las dos reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que la proporción de óxido de estaño, hidróxido de estaño y/u óxido de estaño hidratado, calculado
- 25 como SnO_2 , en la capa superior se encuentra en un intervalo del 0,4 a 4,0 % en peso, referido al peso total del pigmento perlescente.
4. Pigmento perlescente estable a la intemperie según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la relación en peso de óxido de estaño, hidróxido de estaño y/u óxido de estaño hidratado,
- 30 calculado como SnO_2 , con respecto a Ce, calculado como Ce elemental, en la capa superior se encuentra en un intervalo de 2 a 10.
5. Pigmento perlescente estable a la intemperie según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la proporción en peso de Ce, calculado como Ce elemental, en la capa superior se encuentra
- 35 en un intervalo de 0,05 a 1,5, referido al peso total del pigmento perlescente.
6. Pigmento perlescente estable a la intemperie según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la proporción en peso de C (proporción de carbono) se encuentra en un intervalo del 0,03 al
- 40 0,5 % en peso, referido al peso total del pigmento perlescente.
7. Pigmento perlescente estable a la intemperie según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la capa superior está constituida por las capas a), b) y c).
8. Pigmento perlescente estable a la intemperie según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que los productos de reacción de los silanos oligoméricos presentan, independientemente entre sí,
- 45 uno o varios grupos alquilo de 1 a 18 átomos de C.
9. Pigmento perlescente estable a la intemperie según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la proporción de la capa superior en el pigmento perlescente completo se encuentra en un
- 50 intervalo del 1,0 a 5,0 % en peso, referido al peso total del pigmento perlescente.
10. Pigmento perlescente estable a la intemperie según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el recubrimiento del pigmento perlescentes con la capa superior entera se realiza en medio acuoso.
- 55
11. Pigmento perlescente estable a la intemperie según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el sustrato está recubierto con una o varias capas de óxidos metálicos de alta refracción cromóforos que están seleccionados del grupo que está constituido por TiO_2 , Fe_2O_3 , TiFe_2O_5 , $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$, FeTiO_3 y mezclas de los mismos.

12. Pigmento perlescente estable a la intemperie según la reivindicación 11, caracterizado por que el recubrimiento de alta refracción cromóforo comprende o está constituido por TiO_2 en la estructura de rutilo.

5 13. Pigmento perlescente estable a la intemperie según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el pigmento perlescente estable a la intemperie presenta una distribución de frecuencia acumulada, basada en una función de distribución de tamaño media en volumen con los índices D_{10} , D_{50} , D_{90} , con una diferencia ΔD de 0,7 - 1,4, en el que la diferencia ΔD se calcula según la fórmula (I):

$$10 \quad \Delta D = (D_{90} - D_{10}) / D_{50} \quad (I)$$

14. Procedimiento para la preparación de pigmento perlescente estable a la intemperie según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el procedimiento comprende las siguientes etapas:

- 15 a) Clasificación opcional de sustratos en forma de plaquitas recubiertos o no recubiertos obteniendo sustratos que preferiblemente presentan los índices D_{10} , D_{50} , D_{90} de una distribución de frecuencia acumulada de una función de distribución de tamaño media en volumen con una diferencia ΔD en un intervalo de 0,7 - 1,4,
- 20 b) Suspensión de los sustratos en forma de plaquitas recubiertos o no recubiertos, opcionalmente de la etapa a), en disolución acuosa y recubrimiento de los sustratos en forma de plaquitas recubiertos o no recubiertos con uno o varios óxidos metálicos de alta refracción obteniendo pigmentos perlescentes que opcionalmente son calcinados,
- 25 c) Recubrimiento de los pigmentos perlescentes recubiertos en la etapa b) en disolución acuosa con óxido de estaño, hidróxido de estaño y/u óxido de estaño hidratado mediante hidrólisis de una sal de estaño o de un compuesto organometálico de estaño hidrolizable en un intervalo de pH de 1,5 a 3,0,
- 30 d) Recubrimiento de los pigmentos perlescentes recubiertos en la etapa c) en disolución acuosa con óxido de cerio, hidróxido de cerio y/u óxido de cerio hidratado mediante hidrólisis de una sal de cerio o de un compuesto organometálico de cerio hidrolizable,
- e) Recubrimiento de los pigmentos perlescentes recubiertos en la etapa d) en disolución acuosa con silanos oligoméricos,
- f) Separación de los pigmentos perlescentes recubiertos en la etapa e), opcionalmente lavado con agua desmineralizada, y
- g) Secado opcional, preferiblemente a una temperatura de un intervalo de 80° a 160 °C.

15. Uso de pigmento perlescente estable a la intemperie según una de las reivindicaciones 1 a 13 para la pigmentación de barnices, tintas de imprenta, plásticos y cosméticos.

35